



(2,000円)

特 許 願

昭和50年 2 月 26日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称 セイゾウホウ
マルトースの製造法

2. 発明者

ヨコハマ ミドリ タケヤマ
住 所 神奈川県横浜市緑区竹山3丁目2の2
ムラ ヤマ ワタル
氏 名 村 山 弥 (ほか2名)

3. 特許出願人

チロウオウ 和ウバシ
住 所 東京都中央区京橋一丁目六番地
アジノモト
名 称 (006) 味の素株式会社
ワタ ナベ フン ソウ
代表者 渡 辺 文 蔵

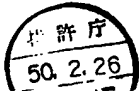
4. 代理人

住 所 〒105 東京都港区芝西久保桜川町1番地

邦楽ビル503

氏 名 弁理士(7577) 戸 田 親 男

電話 591-5627



明 細 書

1. 発明の名称

マルトースの製造法

2. 特許請求の範囲

糊化澱粉を、実質的な α -アミラーゼ、 α -1,6-グルコシダーゼの非存在下で、 β -アミラーゼで処理し、得られた処理液を分画分子量5,000~50,000、好ましくは10,000~30,000の半透膜を用いて限外ろ過し、濾液として高純度マルトースを単離することを特徴とするマルトースの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、栄養甘味料または非栄養甘味料マルチトールの原料などとして有用なマルトースを簡便かつ極めて高純度に製造する方法に関するものである。

従来、マルトースは液化澱粉に β -アミラーゼを作用させて製造されている。

しかし、液化澱粉を用いるマルトースの製造は、 β -アミラーゼによつて分解されない α -1,6結

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51- 98346

⑬公開日 昭51. (1976) 8. 30

⑭特願昭 50-22784

⑮出願日 昭50. (1975) 2. 26

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

6P77 4P
6P77 4P

⑫日本分類

32 B222
32 B0

⑬Int. Cl?

C12K 7/00
C12D 13/02

合部分を含むオリゴ糖や β -アミラーゼによつて分解されて来て最後に残るグルコースなどが多量に混在生成してしまつて、マルトース生成収率が悪く、しかも純度が低かつた。そこで、各種糖が混在するマルトースから混在する糖を分離することが多くの精製手段によつて試みられるのであるが、いずれの混在糖も分子量においてマルトースに近似しているために、その分離はきわめて困難であつた。また最近では、分離精製能力の高い半透膜を用いる限外ろ過が一般的となつたために、これを用いてマルトース生成液を精製することが試みられたのであるが、マルトース生成液に混在する不純物が主としてグルコースや α -1,6結合を含むジ、トリ、またはテトラサツカライドで、マルトースとそれらの分子量がきわめて近似しているために、限外ろ過でもマルトースの精製は失敗したのである。

しかしながらマルトースは、試薬としては勿論、栄養甘味料としても、またマルチトールの製造原料としても純度は高いほど好ましく、そして高純

度マルトースは大量生産が望まれているものである。

本発明者らは、このように需要の高い純度100%に近いマルトースの大量生産を目的として研究を行つた結果、本発明において純度100%に近いマルトースを簡単に単離することに成功したのである。

本発明は、糊化澱粉を、実質的な α -アミラーゼ、 α -1,6-グルコシダーゼの非存在下で、 β -アミラーゼで処理し、得られた処理液を分画分子量5,000~50,000、好ましくは10,000~30,000の半透膜を用いて膜外濾過し、濾液として高純度マルトースを単離する方法である。

本発明の特色の第1は、糊化澱粉を β -アミラーゼのみで反応させ、その反応液をそのまま膜外濾過処理する点にある。従来方法の如く、 α -アミラーゼまたは α -1,6-グルコシダーゼの并用を全く行なわないので、 β -アミラーゼによるマルトースの生成反応のみが起り、グルコースはほとんど生成せず、また α -1,6結合を含むオリゴ

糖も一切生成することがない。従つて、反応液中には分子量342のマルトースと分子量10万の分枝デキストリンのみが存在することとなり、膜外濾過による純粋なマルトースの単離を可能としている。

本発明の特色の第2は、糊化澱粉に β -アミラーゼのみを作用させた処理物を分画分子量5,000~50,000、好ましくは10,000~30,000の半透膜を用いる膜外濾過によつて、精製処理する点である。この分画分子量5,000~50,000、好ましくは10,000~30,000の半透膜を用いる膜外濾過によつて、低分子分枝デキストリンの溶出を防止し、しかもマルトースの溶出をきわめて高率に行うことができることとなり、純粋のマルトースを得ることを可能としている。

本発明における原料としては、いかなる澱粉も使用できるが、グルコースの生成をできるだけ少なくするために、アミロースが少くアミロペクチンが多い澱粉である方が好ましい。例えば、ワキシコーン、モチ大麥、モチ米など、またはこ

れらから得た澱粉、更に単離したアミロペクチンなどである。

原料としての澱粉、澱粉、アミロペクチンなどは、まず加熱処理、アルカリ処理、アルカリ添加加熱処理などによつて糊化澱粉にされる。

β -アミラーゼを効率的に作用させる為の条件としては、通常、澱粉の濃度については3~15%が好ましく、pH 4.6~5.4で温度30~50℃に攪拌条件下で行うことが好適である。また酵素反応に先立つて糊化澱粉(含水率10~30%)をバフマシン、イクストルター等により、加熱加圧処理したり、或いは、糊液の状態たとえばホモジナイザー、ミキサー等による機械的な攪拌処理をしたり、超音波処理したり、更には、高温高圧下にオートクレーブ処理することにより、糊液の粘性を低下せしめて、仕込み濃度を20%程度まで高めることが可能である。尚このような糊液に更に澱粉を添加し、再び同様の処理を行う逐次法により仕込み濃度を高めることも可能である。

糊化澱粉に添加される β -アミラーゼは粗酵素、

精製酵素のいずれでもよいが、これらには α -アミラーゼ、 α -1,6-グルコシダーゼが実質的に存在してはならない。仮に、 α -アミラーゼ、 α -1,6-グルコシダーゼが少量存在すると、分枝デキストリンは内部もしくは端部から切断されて得た分枝を維持できなくなつて、 α -1,6結合を含むオリゴ糖を生成し、一挙にマルトースの純度を低下させてしまうことになるからである。

添加する酵素の量は、多ければ反応が早く終了するが、特に多量の酵素は必要とせず、普通 β -アミラーゼで800 u/gの粗酵素で糊化澱粉液に0.1~1%程度添加される。

本発明の β -アミラーゼによる酵素反応はアミロースまたはアミロペクチンの非還元性末端からマルトース単位で分解が進行し、アミロースはグルコース単位が偶数であれば、完全にマルトースのみに分解し、グルコース単位が奇数であれば、一分子のグルコースを残してあとは全部マルトースとなり、一方アミロペクチンは分枝の先端の非還元性末端から分解し、分解されない部分はすべ

て分枝デキストリンとして高分子状で残存することとなる。

β -アミラーゼで処理された処理物は、分画分子量5,000～50,000、好ましくは10,000～30,000の半透膜を用いて限外濾過処理されて、きわめて良好にマルトースが高純度で分離される。本発明で分画分子量5,000以下の半透膜を用いたのではマルトースの分離が少く、しかも一定でないため、工業的には実施できないことがわかり、また分画分子量50,000以上になると低分子の分枝デキストリンが溶出したり、マルトースと水の分離状態が均一でなくなり、工業的实施にきわめて不都合な面が現れてくるので好ましくない。理論的にいえば、本発明の目的とするマルトースは分子量342で、残存すべき分枝デキストリンは分子量は数10万であるから、この間の半透膜であればいかなるものでも使用できることになるのであるが、実際上は分画分子量5,000～50,000のものでなければ使用できないのが明らかとなつたのである。そして、好ましいのは分画分子量10,000～

30,000の半透膜で、これを用いればマルトースの分離は一定速度で進行し、しかも水との共同分離もきわめて順調に進行するので、工業的連続もしくは回分操作において最も好ましいものである。

本発明の限外濾過処理においては、加熱しなくても十分処理することができるが、分枝デキストリン含有処理液がかなり粘稠であるために、加温下で行つた方が有利である。室温で操作する場合に5%以下、50℃の場合には5～7%以下、70℃の場合には7～13%以下の初濃度のものを限外濾過するのが好ましく、その場合は約4倍濃縮までは、ほぼ一定の透過速度でマルトースが排除されていく。しかも室温～70℃の範囲で濃度の分画性に变化は起らない。

この方法による限外濾過を行なえば、 β -アミラーゼによつて分解されたマルトースと分枝デキストリンのうち分枝デキストリンは、ほとんど完全に膜に阻止され透過液中には含まれてこない。一方マルトースはほとんど自由^に透過し、原液中の濃度とほとんど同じ濃度で透過液中に含まれ

て水と共に排出してくる。

限外濾過には、回分式と連続式とがあるが、本発明においてはいずれも採用することができる。連続法においては、透過した液量に相当する量の水を絶えず補充しながら、空気、窒素ガス等によつて加圧操作をしつつ、マルトースを溶出する。また、回分式の場合は、例えば分解処理液を投入して、一旦、1/4まで空気、窒素ガス等によつて加圧濃縮し、次にもとの量まで水を加え、更に加圧濃縮して1/4とし、更にもとの量まで水を加え、再び加圧濃縮して1/4とし、またもとの量まで水を加え、再度加圧濃縮するなどして、含有する処理液中のマルトースの98%程度まで溶出させることができる。

この回分法は、実験例2に記載の第4図の処理時間を透過液量の関係からみて、原液量の1/4迄の濃縮を目途とするものである。この時点では、連続法と回分法とは同じ透過液量を得るまでの時間がほぼ同一であるにもかかわらず、その時のマルトースの回収率は回分法が約75%であるのに

対し、連続法では約47%と劣っている。即ち、同じマルトース回収率を得るのに要する透過液量は、連続法の方が回分法よりはるかに多量となり、時間的にもよけいにかかるのであり、このことは実験例2の第1表に示す如くである。この4倍濃縮液に再び水を加えてもとの容量にもどして同様に再び4倍濃縮すれば、処理液量が連続法よりはるかに少ない条件でマルトースの94%程度が回収され、透過速度も第一段より第二段の方が大きくなることが明らかとなつた。処理液量が少なくて済むことは、後のマルトースを結晶或いは粉末状に回収する工程での濃縮の面で極めて有利である。

得られた溶出液は、そのまま99.8%にも及ぶほど純粋のマルトースの溶液であり、これを濃縮して、冷室に放置すれば容易にマルトースの結晶を生成させることができる。又、かかる溶液をそのまま或いは濃縮後に噴霧乾燥することも出来る。

一方、半透膜内に残つた分枝デキストリンの単離溶液は、そのまま各種用途に使用できるがアルコール沈澱処理、噴霧乾燥処理等によつて適宜粉

末状にして商品化することができる。ここに得られる分枝デキストリンは、動物組織より得られるグリコーゲンに非常に類似した性質を有し、未処理の澱粉に比較して著しい粘度安定性を有しており、粘着物質、増粘物質として広く食品加工の分野、特にソース類、ケチャップ、カレー粉、スープ等に、粘性の付与、或いは、老化性の改善を目的とする改質剤として用いられる。またこの分枝デキストリンは、アミノ酸、ビタミン、医薬、香料等の有用物質の賦型剤として使用することもある。

次に本発明の実験例を示す。

実験例 1

ワキシコーンスターチの20%水懸濁液を90～95℃で糊化し、これをミキサーで攪拌し、粘度を低下させ、これに精製 β -アミラーゼ(800 u/g)を0.5% (重量)添加し、pH 4.4～4.8で、40℃、3時間反応せしめ、反応液を70℃、30分間処理して酵素を失活させこれを濾過して処理液を得た。

第1図より、分画分子量10,000、100,000、300,000の膜はマルトースを原液の濃度そのままですることが、分画分子量の1,000の膜はマルトースをやや阻止する傾向にあることがわかった。

又、分枝デキストリンに関しては分画分子量1,000、10,000の膜は完全に阻止し、100,000、300,000の膜はいく分透過してしまうことがわかった。

この結果、マルトースと分枝デキストリンを分けるという目的に対しては分画分子量10,000 (PM-10) が選択性の点で最も好ましいことがわかった。

第2図は透過時間と透過液量の関係を示すもので、符号は第1図と同じで、半透過の有効膜面積は32 cm²であつた。

第2図より液の透過速度は分画分子量にほとんど関係なくほぼ同程度であることが判つた。

実験例 2

実験例1と同様に精製 β -アミラーゼ処理した処理液を、分画分子量10,000 (PM-10) の半透

この処理液は、マルトースを10%、分枝デキストリンを10%それぞれ含有していた。

ここに得られた処理液100 mlを4倍に希釈した液400 mlを原液として、分画分子量1000、1万、10万、30万の膜を用いて膜外濾過を行つた。濾過装置はアミコン社製のModel 402型(容量400 ml)を用いた。

使用した膜はアミコン社製のUM-2、PM-10、XM-100A、XM-300Aである。

その時の透過液量と透過したマルトース、分枝デキストリンの関係は第1図に、透過時間と透過液量の関係は第2図に示す。

第1図において、丸(○)は分画分子量1,000のUM-2を用い、操作圧6 kg/cm²による場合を示し、黒丸(●)は分画分子量10,000のPM-10を用い、操作圧4 kg/cm²による場合を示し、三角(△)は分画分子量100,000のXM-100Aを用い、操作圧1 kg/cm²による場合を示し、ばつ(X)は分画分子量300,000のXM-300Aを用い、操作圧1 kg/cm²による場合を示している。

膜を用いて操作方法として連続法と回分法について膜外濾過した。

バッチ法としては張り込んだ原液400 mlをそのまま直接、N₂ガスによつて加圧濃縮して透過液中にマルトースを回収して行く方法、連続法としては透過した液量に見合う水を常に補充しながらN₂ガスにより加圧操作しながら透過液中にマルトースを回収する方法で行つた。

実験例1と同様な装置を用い5%の澱粉酵素分解液400 mlを原液として室温で4 kg/cm²の加圧操作をした。

その結果を第3図に透過液量とマルトース残存率、第4図に透過時間と透過液量の関係を示す。

第3図は連続法とバッチ法の透過液量とマルトース残存率を示すもので、ばつ(X)が連続法の場合を示し、丸(○)は回分法の場合を示すものである。

第3図ではあらかじめ計算値で残存率を求めたが、その計算値としては、バッチ法のマルトース残存率は

$$100 \times \frac{V_0 - V'}{V_0} (\%) \quad \dots\dots\dots (1)$$

連続法による残存率は

$$100 \times e^{-\frac{V}{V_0}} (\%) \quad \dots\dots\dots (2)$$

で表わされる。

ここで V' , V は、それぞれ透過液量、 V_0 は原液の張込量を表わす。

第3図より、これらの計算値と、実験からの実験値が全く一致することがわかった。

次に、第4図は回分法と連続法の透過時間と透過液量の関係を示す図であるが、この図から回分法は濃縮が進むに従って透過速度は低下してくるのに対して一方連続法は絶えず透過液量に見合う水が補注されているため実際には濃縮は起らず、透過速度はやや上昇してゆく傾向にあるのがわかる。

しかし注目すべきことは透過液量が300 mlまでは連続法も回分法も透過速度は変らない。しかもその点まではほとんど一定の速度で透過している

実験例3

実験例1と同様に精製 β -アミラーゼで処理した処理液を PM-10 (分画分子量 10,000) の膜を用いて、操作圧 4 kg/cm² で原液濃度を定めた時の透過時間と透過液量の関係を求めた。結果を第5図に示す。第5図から明らかなように、原液濃度が高くなるに従って透過速度は小さくなる。

マルトース残存率を25%とするためには5%原液の場合約8 hrs、10%原液の場合約12 hrs要す。20%原液の場合は、50 hrs以上になるものと見込まれる。

実験例4

実験例1と同様に精製 β -アミラーゼで処理した処理液を、PM-10 (分画分子量 10,000) の膜を用い、操作圧 4 kg/cm² で、原液の濃度を20%として操作温度を室温と70℃について検討した。原液張り込み量は200 ml、回分式2段操作で行った。その結果を第6図に示す。

第6図に於て、70℃の場合、第1段では20%原液200 mlより透過液137 mlを得た。次にこれ

と見ることができる。この時、張り込んだ原液400 mlのうち透過した液量は300 mlであるから、第3図より連続法、回分法によるマルトースの残存率はそれぞれ53%、25%となる。しかし、この点以後は、回分法は分枝デキストリンの濃縮のため透過速度は次第に低下してゆく。連続法はむしろそれ以後も透過速度は上昇する傾向にある。

但し、連続法でマルトースの残存率を25%にするためには、透過液量として660 mlまで収外透過する必要があることが第3図から明らかである。

なお、一定のマルトース回収率を得るために必要な処理液量(膜を透過した液量)を連続法と回分法の場合について比較した(原液400 mlを張り込んだ場合)結果は下記第1表の如くであつた。

第 1 表

マルトース回収率 (%) 透過液量 (cc)	50	75	80	90
回 分 法	200	300	320	360
連 続 法	331	665	913	1,100

に水を200 ml加えて、第2段では透過液200 mlを得た。濃縮液として59 cc最後に残った。その時の時間として第一段に7時間、第二段に7時間要した。その時の透過液中のマルトースの純度は、100%、濃縮液中の分枝デキストリンは純度96.3%であつた。

Somogi-Nelson 法より糖の還元性末端の定量、Fehling-Lehman-Schoorl 法より全糖の定量を行い、分枝デキストリン及びマルトースの純度を算出した。

一方、室温操作は20%原液200 ml張り込みに対し第一段では7時間で透過液量80 ml、水を200 ml加えて第二段では7時間で140 ccの透過液を得た。その時濃縮液は174 cc残った。透過液のマルトース純度98.7%、濃縮液中の分枝デキストリンの純度74.7%となつた。

次に本発明の実施例を示す。

実施例1

ワキシコーンスターチ20%水懸濁液を90~95℃で糊化しこれを40℃に下げて800 u/gの

β -アミラーゼを基質に対して0.5%の濃度で加えて pH 4.4~4.8で3時間酵素分解した。これを再び70°Cに上げて30分間保ち酵素を失活させろ過をして分解液を得た。この分解液はマルトース約10%分枝デキストリン約10%を含んでいた。

この分解液を水で4倍に希釈した液400mlを原液とし、アミコン社製のモデル402型(容量400ml)の限外ろ過装置にてPM-10(分画分子量10,000)の半透膜を用いて窒素ガスで4kg/cm²に加圧して室温で限外ろ過した。24時間を要してマルトースを含有する透過液366mlを得た。この透過液を常法により濃縮乾燥したところ、マルトース粉末8.7gが得られた。

実施例2

実施例1と同様の処理により、マルトース約10%分枝デキストリン約10%を含む分解液400mlを得、これを原液とし、UM-20E(分画分子量10,000~20,000)の半透膜を用い連続法にて、6kg/cm²の圧力で室温で実施例1と同様な装

置にて限外ろ過を行った。24時間を要して透過液として500mlを得た。この透過液をロータリーエバポレーターにて100mlに濃縮し、この濃縮液を凍結乾燥したところ純度99.8%のマルトース29gを得た。

実施例3

実施例1と同様の処理によりマルトース約10%、分枝デキストリン約10%を含む分解液を得、これを水で2倍に希釈した液400mlを原液とし回分法によりXM-50(分画分子量50,000)の半透膜を用いて1kg/cm²に加圧して室温で実施例1と同様な装置にて限外ろ過を行った。12時間を要して300mlの透過液を得たところで加圧をやめ300mlの水をろ過槽に加えて再びもとの容積にもどし再び1kg/cm²の加圧のもとに限外ろ過を行ったところ8時間を要して300mlの透過液を得た。計600mlの透過液を濃縮することによりマルトース結晶14.2gを得た。

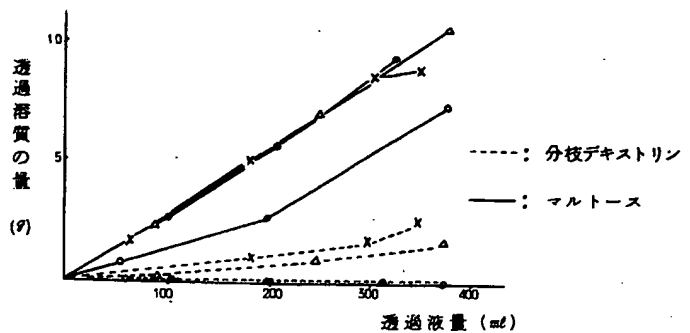
4.図面の簡単な説明

図1~6図は本発明実施例における各実験結果

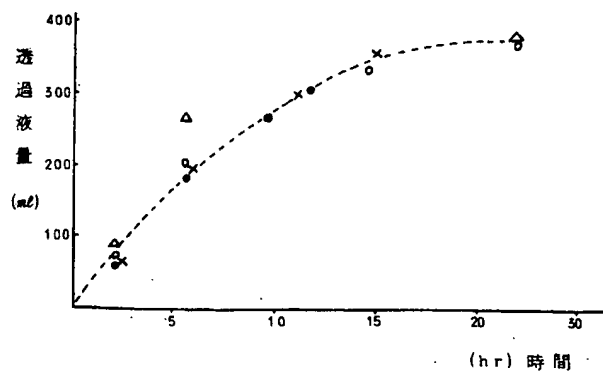
を表すグラフである。

特許出願人 味の素株式会社
代理人 戸田 親 男

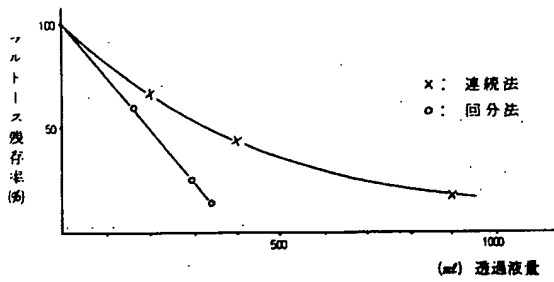
第1図



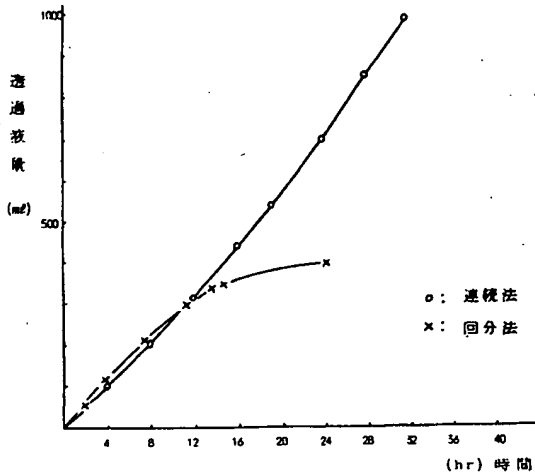
第2図



第 3 図

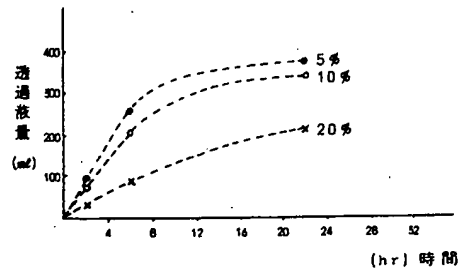


第 4 図

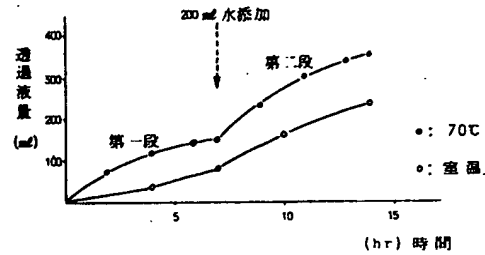


第 5 図

特開 昭51-98346(7)



第 6 図



5. 添付書類の目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 委 任 状 | 1 通 |
| (3) 願 書 副 本 | 1 通 |
| (4) 函 面 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者

ヨコハマ ニシ チョウカイ
住 所 神奈川県横浜市西区中央2丁目24の1
コ イズミ サダ オ
氏 名 小 泉 貞 雄

ヨコハマ コウナン カミナガヤ
住 所 神奈川県横浜市港南区上永谷町5283の79
コ バヤシ ノブ オ
氏 名 小 林 信 夫

[JP7698346]

High purity maltose prepn. - using beta-amylase acting on gelatinised starch

Patent Assignee: AJINOMOTO KK

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 51098346	A	19760830				197642	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 7522785 A (19750226)

Abstract:

JP 51098346 A

Prepn. of high purity maltose comprises allowing beta-amylase to act on gelatinized starch under such condition that alpha-amylase and alpha-1, 6-glucosidase are not present, ultrafiltering the treated soln. using a semipermeable membrane of fractionating mole wt. 5000-50000 pref. 10000-30000, to obtain highly pure maltose as the filtrate. In order to decrease the formation of glucose as far as possible starch of high amylopectin content with low amylose content is pref. e.g. waxy corn, glutinous rice, glutinous barley, starches obtd. from them, etc. The use of beta-amylase gives only maltose and by ultra-filtration maltose can be filtered out without low molecular branched dextrin.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1643753